

JP 53  
05344

29.09.99

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 22 NOV 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年10月 1日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第294639号

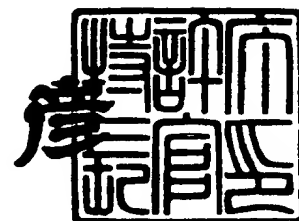
出願人  
Applicant(s):

東燃化学株式会社

1999年11月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3075838

【書類名】 特許願

【整理番号】 98091

【提出日】 平成10年10月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/00

【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区汐見台 1-5-1502-232

    【氏名】 船岡 英彦

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区岡村 4-16-24

    【氏名】 滝田 耕太郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区馬場 3-27-1-222

    【氏名】 開米 教充

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区馬場 3-27-1-342

    【氏名】 小林 茂明

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県朝霞市三原 3-29-10-404

    【氏名】 河野 公一

【特許出願人】

    【識別番号】 000221627

    【氏名又は名称】 東燃化学株式会社

    【代表者】 横倉 義

【代理人】

    【識別番号】 100106596

    【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル 6

階 河備国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 河備 健二

【電話番号】 03(5979)7501

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 052490

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700700

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度  $\theta$  が、 $80 \sim 100^\circ$  となる結晶ラメラの割合が、機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において40%以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を用いた電池用セパレータ。

【請求項3】 請求項1記載のポリオレフィン微多孔膜を電池用セパレータとして用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子量ポリオレフィンからなる微多孔膜に関し、特に透過性が高いポリオレフィン微多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン微多孔膜は、有機溶媒に不溶であり、かつ電解質や電極活物質に対して安定であるため、電池のセパレーター、特にリチウムイオン1次・2次電池のセパレーター、電気自動車等の大型電池用セパレーターコンデンサーのセパレーター、各種の分離膜、水処理膜、限外濾過膜、精密濾過膜、逆浸透濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料またははその基材として広く用いられている。

従来から、ポリオレフィン微多孔膜は、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し溶融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られ

た膜の透過性は無機粉体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。

【0003】

また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭60-242035号公報、特開昭61-195132号公報、特開昭61-195133号公報、特開昭63-39602号公報、特開昭63-273651号公報、特開平3-64334、特開平3-105851号公報等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は、孔径分布が狭くかつ孔径が小さいことが特徴で、電池用セパレーター等に用いられている。

【0004】

最近のリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度の機能が要求され、その需要がますます高まり、シャットダウン機能を有するポリオレフィン微多孔膜がそのセパレーターとして多用されているが、低温での高出力が要求されるような特殊な電池用途によっては、孔径が小さいポリオレフィン微多孔膜は電池内部抵抗を大きくさせる等の問題があり、安全性を併せ持ち、かつイオン透過性が高いポリオレフィン微多孔膜の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、透過性が高い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、超高分子量ポリオレフィンまたはそれを含有するポリオレフィン組成物を用い、その溶媒との溶液を押出して得たゲル状成形物を、制限された温度範囲で生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で熱処理した後、溶媒を除去するとポリオレフィンのラメラ結晶が特定の配向をし、その配向により、高い透過性を有し、かつ熱

収縮率が低い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量  $5 \times 10^5$  以上のポリオレフィン (A) 又は当該ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物 (B) からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度  $\theta$  が、 $80 \sim 100^\circ$  となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において  $40\%$  以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜である。

【0007】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

(イ) ポリオレフィン (A) が、重量平均分子量  $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$  であることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。

(ロ) ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$  である超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量  $1 \times 10^5$  以上  $1 \times 10^6$  未満のポリオレフィンとの組成物からなることを特徴とする請求項 1 記載のポリオレフィン微多孔膜。

(ハ) ポリオレフィン組成物 (B) が、重量平均分子量  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリオレフィンを  $1$  重量%以上含有する組成物からなることを特徴とする請求項 1、(ロ) 記載のポリオレフィン微多孔膜。

(ニ) ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が  $300$  以下であることを特徴とする請求項 1、

(イ) ～ (ハ) 記載のポリオレフィン微多孔膜。

(ホ) ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) の重量平均分子量/数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) が  $5 \sim 50$  であることを特徴とする請求項 1、(イ)、(ハ) 記載のポリオレフィン微多孔膜。

(ヘ) ポリオレフィン (A) 又はポリオレフィン組成物 (B) に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンである請求項 1、(イ) ～ (ニ) 記載のポリオレフィン微多孔膜。

(ト) ポリオレフィン微多孔膜のX線解析により定義される  $r(TD) = \cos^2 TD(b) / \cos^2 MD(b)$  が、 $100 \geq r(TD) \geq 1.3$ 、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$  が  $100 \geq r(MD) \geq 3.5$ 、かつ  $1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45$ であることを特徴とする請求項1、(イ)～(ハ)記載のポリオレフィン微多孔膜。

(チ) 前記 $\theta$ が $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が70%以上であることを特徴とする請求項1、(イ)～(ト)記載のポリオレフィン微多孔膜。

# 【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明を以下に詳細に説明する。

### 1. ポリオレフィン

本発明のポリオレフィン微多孔膜で用いるポリオレフィン(A)の重量平均分子量は、 $5 \times 10^5$ 以上であり、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である。ポリオレフィン(A)の重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満では、膜強度の低下がおこるので好ましくない。

また、ポリオレフィン組成物(B)を用いる場合は、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上、好ましくは重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィン、より好ましくは重量平均分子量 $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有するポリオレフィン組成物である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。超高分子量以外のポリオレフィン成分は、重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 未満のものであるが、重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを用いると、破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。

# 【0009】

このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうち

ではポリプロピレン、ポリエチレン及びこれらの組成物等が好ましい。

【0010】

なお、上記ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は300以下が好ましく、特に5～50であるのが好ましい。分子量分布が300を超えると、低分子量成分による破断が起こり膜全体の強度が低下するため好ましくない。ポリオレフィン組成物を用いる場合は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンとを分子量分布が上記範囲となるように、適量混合することによって得ることができ、このポリオレフィン組成物は、上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0011】

なお、上述したようなポリオレフィン又はポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0012】

## 2. ポリオレフィン微多孔膜

本発明のポリオレフィン微多孔膜の組織（透過型電子顕微鏡によって観察）は、図1に概略的に示す（機械方向断面図、倍率は9万倍）様に、微多孔膜を形成するポリオレフィンが均一にフィブリル化した結晶ラメラ3からなっている。このラメラ結晶3は、機械方向の断面において、膜表面1にほぼ垂直指向している。機械方向に垂直かつ幅方向の断面においても同様に結晶ラメラは、膜表面にほぼ垂直指向している。また、結晶ラメラ3と膜表面1がなす角度である $\theta$ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合は、40%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

結晶ラメラが機械方向の断面及びこれに垂直かつ幅方向の断面について、ともに垂直に指向していないと、異方性により、縦裂けの原因となる。

$\theta$ が $80^\circ \sim 100^\circ$ であるものの割合が、40%未満では、結晶ラメラが膜



面にほぼ垂直指向していないため、気体や液体の媒体の透過抵抗を増加させることになり、問題である。

このような構造を有する本発明のポリオレフィン微多孔膜は、平均孔径が0.05～5 $\mu$ m、好ましくは0.1～2 $\mu$ mの貫通孔を有し、微多孔膜全体の空孔率が40～90%、好ましくは50～80%であり、微多孔膜の透過度が10～500sec/100cc、好ましくは50～250sec/100ccである。

### 【0013】

また、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、X線解析における広角X線回折の回折面における回転軸に対する強度から求められる結晶b軸の配向関数の比 $r$  (TD)、 $r$  (MD) 及びb軸の配向関数が次式(1)、(2)及び(3)を満足する微多孔膜であるのが好ましい。

$$100 \geq r(TD) \geq 1.3 \quad (1)$$

$$100 \geq r(MD) \geq 3.5 \quad (2)$$

$$1.0 > \cos^2 ND(b) \geq 0.45 \quad (3)$$

(ただし、 $r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$  であり、 $r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$  であり、 $\cos^2 ND(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の厚み方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 TD(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の機械方向に垂直方向のb軸の配向関数であり、 $\cos^2 MD(b)$  は極点試料測定結果の(020)面の機械方向のb軸の配向関数である。)

$r(TD)$ 、 $r(MD)$  が100を超えると、指向性が高すぎて裂けやすくなり、 $r(TD)$  が1.3未満、 $r(MD)$  が3.5未満では、膜面に対する結晶の指向性が不十分であり好ましくない。また、 $\cos^2 ND(b)$  が0.45未満では、配向が十分でないので好ましくない。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、上記の物性を有しているため、透過性が高く、かつ薄膜化が可能であるので、高透過性で、熱収縮率が低い微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

### 【0014】

### 3. 製造方法

本発明の微多孔膜の製造方法は、上述のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、25℃における粘度が30～500cSt、特に50～200cStであるのが好ましい。25℃における粘度が30cSt未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方500cStを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

#### 【0015】

加熱溶解は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には140～250℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

#### 【0016】

押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物を供給し、溶融する。溶融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+30～100℃が好ましい。例えば、ポリエチレンの場合は160～230℃、特に170～200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190～270℃、特に190～250℃であるのが好ましい。次に、この溶融状態のポリオレフィン又はポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

#### 【0017】

ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が10～50重量%、好ましくは10～30重量%であり、溶媒が90～50重量%、好ましくは90～70重量%である。ポリ

オレフィン又はポリオレフィン組成物が10重量%未満では（溶媒が90重量%を超えると）、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スワエルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン又はポリオレフィン組成物が50重量%を超えると（溶媒が50重量%未満では）、厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

## 【0018】

次に、このようにして溶融混練したポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、ダイ等から最終製品の膜厚が5～250  $\mu\text{m}$ になるように押し出して成形する。

ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常0.1～5 mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱する。この際押し出し速度は、通常20～30 cm/分ないし15 m/分である。

## 【0019】

ダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に形成される。冷却は、ダイを冷却するか、ゲル状シートを冷却する方法による。冷却は少なくとも50℃/分の速度で90℃以下まで、好ましくは80～30℃まで行う。ゲル状シートの冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができるが、冷却ロールを用いる方法が好ましい。

冷却速度が遅いと、得られるゲル状成形物の高次構造が粗くなり、それを形成する疑似細胞単位も大きなものとなるが、冷却速度が速いと、密な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、ゲル構造が独立泡に近くなり、さらに結晶化度も上昇するため溶媒が除去されにくくなる。

## 【0020】

冷却ロールの温度は、30℃～ポリオレフィン結晶化温度、特に40～90℃

にするのが好ましい。冷却ロール温度が高すぎると、ゲル状シートは徐冷されてゲル構造を形成するポリオレフィンのラメラ構造を構成する壁が厚くなり、微多孔は独立泡になり易いため、脱溶媒性が低下し透過性が低下する。冷却ロール温度が低すぎると、ゲル状シートは急冷されてゲル構造が緻密になり過ぎるため、孔径が小さくなり、透過性が低下する。引き取り速度は、1～20 m/分、特に3～10 m/分が好ましい。引き取り速度が速過ぎるとシートがネックインを起こし、延伸されやすいため、遅い方が好ましい。

#### 【0021】

次にこのゲル状成形物を、必要に応じて、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延若しくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は、一軸延伸でも二軸延伸でもよい。また、二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリオレフィンの結晶分散温度以上結晶融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度～結晶融点である。例えば、ポリエチレン組成物の場合は90～140℃で、より好ましくは、90～125℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の溶融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、延伸倍率の制御ができない。

延伸倍率は、特に制約はないが、面倍率で2～400倍が好ましく、より好ましくは15～400倍である。

なお、結晶分散温度とは、ASTM D40652に基づき、動的粘弾性温度特性測定により求められた値であり、結晶融点とは、JIS K7121に基づき、DSCにより測定した場合のピーク温度の値である（以下同じ。）。

#### 【0022】

次いで、延伸し若しくは延伸せずに得られたゲル状成形物を、比較的高温で、生じる収縮を少なくとも一方向で防止するような応力下で熱固定を行う。高温で熱固定することにより、理由は明確ではないが、孔径の大孔径化と結晶ラメラが微多孔膜と平行をなす面に対して垂直に配列するようになる。

## 【0023】

熱固定温度は、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の結晶分散温度以上、前記ポリオレフィン（A）又はポリオレフィン組成物（B）の結晶融点+30℃以下の範囲にセットする。例えば、超高分子量ポリエチレンを含有する組成物の場合は、100～140℃で、より好ましくは110～130℃である。結晶分散温度未満では、結晶ラメラの再配列が十分でなく、熱固定の効果がほとんどなく、結晶融点+30℃を超えると、微多孔膜の強度が極端に低下したり、微多孔膜の溶解が起こるので形状の保持が困難となる。

熱固定の時間は、特に制限がないが、0.1秒以上100時間以下であることが好ましい。0.1秒未満では、熱固定の効果がほとんどなく、ポリオレフィンのラメラが膜平面に対して垂直にほとんど指向せず、透気度もあまり向上しない。100時間を超えると生産性が低下するだけでなく、樹脂の劣化も激しくなるので好ましくない。

## 【0024】

さらに、熱固定された成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

上述のような洗浄は、成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。

## 【0025】

以上のような方法で、上記の物性を有する高透過性のポリオレフィン微多孔膜を製造することができるが、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等の親水化処理などの表

面修飾を施すことができる。

【0026】

【実施例】

以下に本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒にo-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にてゲルパーミッションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

(2) 膜厚：触針式膜厚計ミットヨライトマチックを使用して測定した。

(3) 透気度：JIS P8117に準拠して測定した

(4) 空孔率：重量法により測定。

(5) 引張強度：幅10mmの短冊乗試験片の破断強度をASTM D822に準拠して測定した。

(6) 平均孔径：コールターポロメーター（コールター社製）により測定した

(7) ラメラの垂直指向率：微多孔膜の機械方向とこれに垂直かつ幅方向の断面について観察した9万倍の透過型電子顕微鏡（TEM）写真からラメラを100個選出、膜面軸に対する角度を $\theta$ とし、これが80°以上100°以下であるラメラの割合を算出した。

(8) X線解析：サンプルをMD、TDが特定できるように、40φmmで切り出しをそろえて15枚重ねる。マックサイエンス社製MPF18を用い、出力45KV、250mAで極点試料測定を行った。

(9) 熱収縮率：105℃雰囲気下で、8時間暴露して測定した。

【0027】

実施例1

重量平均分子量が $2.5 \times 10^6$ の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）30重量%と重量平均分子量が $6.8 \times 10^5$ の高密度ポリエチレン（HDPE）70重量%からなり、 $M_w/M_n = 1.6$ のポリエチレン組成物に酸化防止

剤をポリエチレン組成物 100 重量部当たり 0.375 重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。得られたポリエチレン組成物 30 重量部を二軸押出機（58 mm  $\phi$ 、 $L/D=42$ 、強混練タイプ）に投入し、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 70 重量部を供給し、200℃、200 rpm で熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置された T ダイから最終製品が 50～60  $\mu\text{m}$  になるように押し出し、50℃に温調された冷却ロールで引き取りながら、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃で 5×5 倍になるように二軸延伸を行い延伸膜を得た。さらに 122℃で、10 秒間熱固定を行いポリエチレン膜を得た。得られた膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥を行い厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の物性評価の結果を第 1 表に示す。

## 【0028】

## 実施例 2

実施例 1 において、熱固定を 130℃、5 分間に変更する以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。得られたポリエチレン微多孔膜の物性を表 1 に示す。

## 【0029】

## 比較例 1

実施例 1 において、熱固定を行わない以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表 1 に示す。

## 【0030】

## 比較例 2

市販のヘキスト社製ポリエチレン微多孔膜の物性を表 1 に示す。

## 【0031】

## 【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
膜成形条件 延伸 倍率 温度 (°C) 熱固定 温度 (°C) 時間 (秒)	5X5 115 122 10	5X5 115 130 300	5X5 115 - -	アキスト製品 - -
微多孔膜の物性 膜厚 (μm) 透過度 (sec/100cc) 空孔率 (%) 引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) : TD 平均孔径 (μm) ラメラの垂直指向率 (%) MD方向断面 MDに対し垂直かつ幅方向断面 X線解析 a r (TD) r (MD) 熱収縮率 (%) MD/TD	25 165 50 800 0.38  92 90 0.53 1.54 4.2 6.6/5.0	25 84 58 780 0.60  95 92 0.58 1.78 5.1 5.0/3.5	25 550 40 805 0.03  38 32 0.40 0.85 3.0 10.2/7.1	25 550 40 460 0.08  90 0 0.50 1.25 1.25 9.8/1.0

$$a = \cos^2 ND(b)$$

$$r(TD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 TD(b)$$

$$r(MD) = \cos^2 ND(b) / \cos^2 MD(b)$$

【0032】  
【発明の効果】



以上詳述したように本発明のポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィンからなる微細フィブリルで接続された膜であり、フィブリル間に微多孔が存在し、かつフィブリルを構成する結晶ラメラが膜面に対して垂直方向に指向して並んでいる構造を有しているため、高透過性で、熱収縮率が低い微多孔膜であり、電池用セパレータ、液体フィルター等として好適に用いることができる。

【図面の詳細な説明】

【図 1】

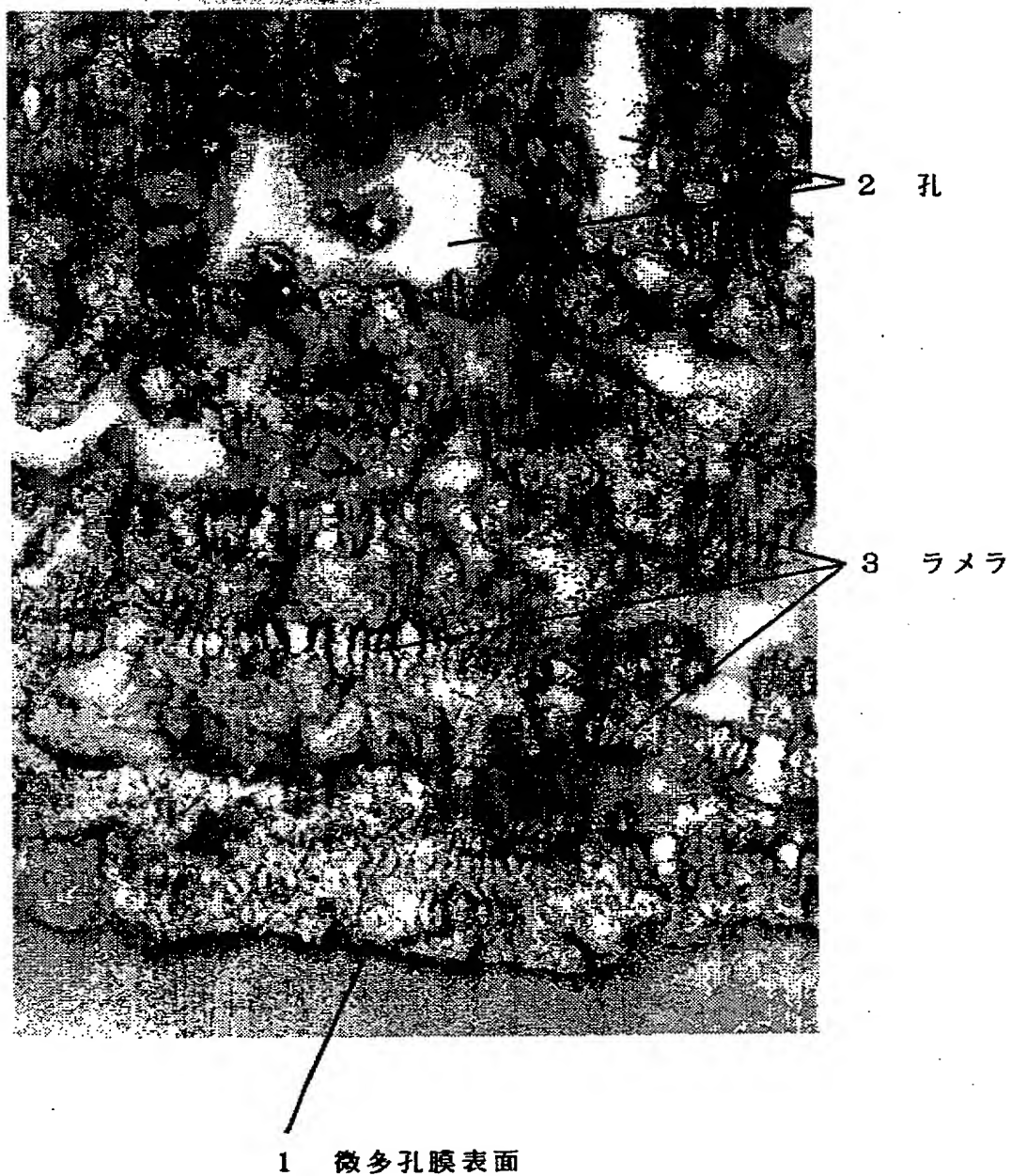
本発明のポリオレフィン微多孔膜の組織を透過型電子顕微鏡（9万倍）によって観察した概略図である。

【符号の説明】

- 1    微多孔膜表面
- 2    孔
- 3    ラメラ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透過性が高い新規な構造を有するポリオレフィン微多孔膜の提供。

【解決手段】 重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィン(A)又は当該ポリオレフィンを含むポリオレフィン組成物(B)からなる微細フィブリルで接続されたポリオレフィン微多孔膜であって、平均孔径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、かつ膜を形成する面に対するポリオレフィンの結晶ラメラとの角度 $\theta$ が、 $80 \sim 100^\circ$ となる結晶ラメラの割合が機械方向の断面及び当該機械方向に垂直かつ幅方向の断面において40%以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000221627  
【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号  
【氏名又は名称】 東燃化学株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100106596  
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 河備国際特許事務所  
【氏名又は名称】 河備 健二

<項名訂正情報>

【図面の詳細な説明】 → 【図面の簡単な説明】

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221627]

1. 変更年月日	1997年 5月 9日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都渋谷区広尾一丁目1番39号
氏 名	東燃化学株式会社

